

# 氧化铁薄膜制备方法的改进

周增均

(北京大学物理系)

氧化铁薄膜具有很高的极限磁记录密度。然而,单相四氧化三铁薄膜的制备却对工艺条件十分敏感,并且成膜的饱和磁化强度也远低于块状样品。在溅射过程中引入水蒸气、氧气和氩气的混合气体,一方面可以大大拓宽单相四氧化三铁薄膜的制备条件,另一方面也使得饱和磁化强度增加到  $450 \text{ emu/cm}^3$  以上。本文对不同的氧化铁薄膜制备方法及其磁性等进行了比较。

自从 1932 年人们开始采用磁性氧化铁粉做磁记录介质以来,迄今  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末一直是磁记录介质的主要材料。日本 TDK 公司在 70 年代发明的包钴氧化铁粉 Avilyn,  $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[1]</sup>, 使磁粉矫顽力在大约 36 到 64 kA/m 的范围内可调,使氧化铁粉在性能上得到了很大的提高。为了进一步提高信噪比和记录密度,人们对  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  磁粉的制备工艺进行了不断的改进。它包括粉末的针状化、致密度、以及涂覆时粉末的分散、粘合剂以及涂覆时粉末的一致取向等。这一系列的改进,使得磁记录的密度不断地提高。以最新的 S-VHS 录像带为例,磁记录的波长已达  $0.8 \mu\text{m}$ 。它所采用的磁粉颗粒已微小到  $0.15$  到  $0.20 \mu\text{m}$ ,而矫顽力  $H_c$  为  $67.6$ — $71.6 \text{ kA/m}$ ,剩磁为  $119 \text{ emu/cm}^3$ <sup>[2]</sup>。这实际上已达到粉末涂覆磁带的记录极限。事实上即使是金属磁粉涂覆的磁带也仅达到  $0.6 \mu\text{m}$  的记录密度<sup>[3]</sup>。

在高记录密度下,信号的输出与剩磁  $B_r$  成正比:

$$E_p \propto (H_c, B_r, \delta)^{1/2}, \quad (1)$$

$$W_{50} \propto (B_r / H_c)^{1/2}, \quad (2)$$

式中  $E_p$  为信号输出强度,  $W_{50}$  为输出脉冲的半峰宽度,  $\delta$  为介质的厚度。

采用涂覆技术时,由于胶粘剂等的存在,使最终得到的磁带和磁盘的剩磁  $B_r$  远小于块状  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  氧化铁可达到的  $350 \text{ emu/cm}^3$  的水平。而且由于氧化铁粉呈现超顺磁状态的临界尺寸

在  $50 \text{ nm}$  左右,这也使得进一步缩小磁粉的尺寸受到限制。人们自然地向着连续介质薄膜方面去寻求解决问题的方法。

采用化学沉积法<sup>[4]</sup>,或蒸发、溅射法<sup>[5,6]</sup>都能获得性能相当好的氧化铁薄膜。特别是溅射法,由于溅射薄膜成膜均匀,薄膜与基片结合牢固,可以大批量连续生产。因此,人们多采用这一方法。

图 1 给出了几种溅射氧化铁薄膜的方法。

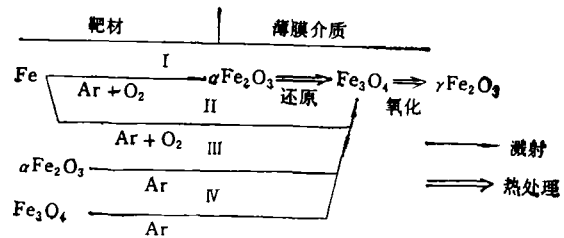


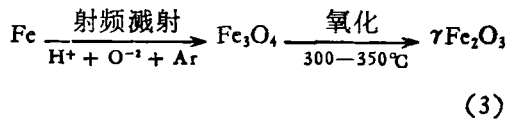
图 1 制备溅射氧化铁薄膜的几种方法

其中 I 为铁靶三步法,II 为铁靶二步法,III 是采用  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  做靶,IV 是采用磁性氧化铁  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  做靶。当采用 I 法时,由于中间产物非磁性的  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  出现,使工艺复杂。为了摆脱非磁性相,人们经过努力实现了第 II 种方法,这就使后面两种用氧化物做靶的方法黯然失色了。然而,第 II 种方法实际上是通过严格控制工艺

本工作得到国家自然科学基金以及北京中关村地区联合分析测试中心的支持。

条件来实现的<sup>[7]</sup>，它实际上也没摆脱第 I 种方法的限制，即重复性差而不利于推广生产。

本文作者所采用的方法与前述不同，既采用纯铁做靶，又摆脱了非磁性相  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  出现的缺点。事实上，采用第 I 种方法时，对生成的  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜需要在加热条件下通氢气 ( $\text{H}_2$ ) 进行还原，从而生成磁性氧化铁  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。在这一过程中，通常是加入湿氢气，也就是说有水蒸气存在。这给了我们启发。我们用 99.9% 纯度的铁做靶，并且在溅射过程中把水蒸气氧气和氩气 ( $\text{Ar}$ ) 共同混合后引入系统<sup>[8]</sup>。由于水蒸气和氩气的电离能非常接近，因此在数千伏的射频电场的作用下，水蒸气被电离成氢离子和氧离子。由于同时存在氧化和还原作用，而使得在一定的基片温度范围内很容易生成单相四氧化三铁  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜。其反应方程式如下：



加水蒸气的方法 (见图 3) 同日本学者在 1985 年发表的结果 (见图 2)<sup>[7]</sup> 相比较，可见生成单相四氧化三铁的窗口从 10 W 扩展到约 200 W。这就提供了两个良好的条件。其一是我们允许的实验条件较宽，从而容易制备单相氧化铁薄膜；二是在磁记录过程中再生信号的

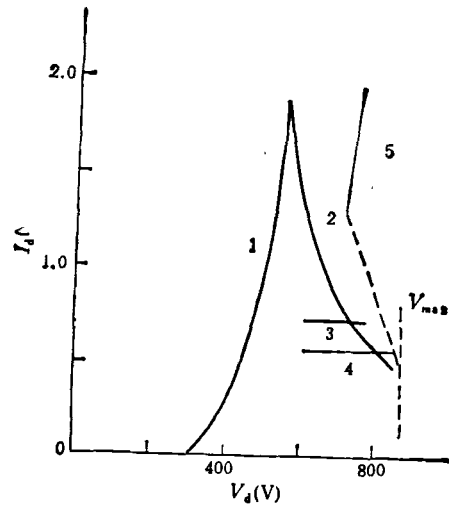


图 2 从铁靶直接溅射氧化铁薄膜的放电曲线 (图中  $I_d$  是放电电流,  $V_d$  是供电电压; 区域 3 显示了生成单相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的范围约为 10 W)

信噪比和薄膜的结晶结构有密切关系，而宽阔的制备工艺窗口为选择最佳记录特性和结晶结构提供了最佳选择的可能性。

表 1 对文献记载的采用各种方法制备的氧化铁薄膜  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的物性进行了比较。从表 1 中可见，采用加水蒸气的方法得到的薄膜饱和磁化强度最高，而矫顽力  $H_c$  可以容易地通过掺钴 Co 量来调节。我们的实验初步表明， $H_c$  的可调范围为 24—103 kA/m。

表 1 各种方法得到的氧化铁薄膜介质的特性比较

方 法	饱和磁矩 $M_s$ ( $\text{emu}/\text{cm}^2$ )		矫顽力 $H_c$ ( $\text{kA}/\text{m}$ )	结晶取向	记 录 特 性	
	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$			线密度 (BPM)	道密度 (TPM)
IV $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 靶 <sup>[9]</sup>	240		42.7		945	39
I Fe 靶 <sup>[10]</sup>	390		29.4			
I Fe 靶 <sup>[11]</sup>	159*	200*	55.7		1100	
II Fe 靶 <sup>[12]</sup>	263	263	47.7		1100	
II Fe 靶 <sup>[7]</sup>	300—400		37.4	(111)		
Fe 靶 <sup>[8]</sup>	450	350*	23.9—103	(111)		
化学法 <sup>[4]</sup>	400	250	32			
II Fe 靶 <sup>[6]</sup>		175	56		1240	50
Fe 靶 <sup>[13]</sup>		279	52	(111)		
II Fe 靶 <sup>[2]</sup>	420					

\* 表示剩磁。

(下转第 702 页)